

На правах рукописи

ВАЛИЕВА АЛЬБИНА НАИЛЕВНА

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИТИОАЦЕТАЛИ  
ЦИКЛОГЕПТЕНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ И  
СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ**

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического института им. А.М.Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор  
Климовицкий Евгений Наумович

доктор химических наук, профессор  
Бердников Евгений Александрович

Официальные оппоненты:

Племенков Виталий Владимирович  
доктор химических наук, профессор  
ГАОУ ВПО «Балтийский федеральный  
университет им. Э.Канта», профессор  
кафедры химии, г Калининград

Никитина Лилия Евгеньевна  
доктор химических наук, профессор  
ГБОУ ВПО «Казанский государственный  
медицинский университет», зав. кафедрой  
общей и неорганической химии, г. Казань

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет», г. Казань

Защита состоится 31 мая 2012 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам «Казанского (Приволжского) федерального университета» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова

Автореферат разослан 28 апреля 2012 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Казымова  
Марина Александровна

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Исследование стереохимии окисления серосодержащих соединений является одной из актуальных областей современной фундаментальной и прикладной химии. Среди огромного количества сульфоксидов можно выделить сульфинилзамещенные бензимидазолы, используемые в качестве лекарственных препаратов при лечении язвенных болезней. Лидирующую позицию здесь занимает омепразол и особенно его (S)-энантиомер (езомепразол), который обладает более высокой терапевтической эффективностью по сравнению с рацематом.

В настоящее время оптически деятельные сульфоксиды также используются для многочисленных асимметрических синтезов. Растущие потребности в получении хиральных соединений в оптически чистой форме, диктуют необходимость поиска новых эффективных подходов. Для этих целей весьма перспективным является использование моноокисей циклических дитиоацеталей с различными планарными фрагментами. К началу настоящей работы в этой области имелись лишь немногочисленные данные и отсутствовали строгие представления о факторах, определяющих пространственное строение моно- и дисульфоксидов циклических дитиоацеталей. В этой связи весьма актуальной задачей является изучение закономерностей стереохимии окисления широкого ряда 2-замещенных 1,3-дитиаацеталей и 1,3-дитиа-5,6-бензоацеталей до моносульфоксидов и их окисления до соответствующих дисульфоксидов.

Не менее актуальной является и разработка подходов к синтезу серосодержащих макроциклов, представляющих несомненный практический интерес в качестве экстрагентов.

*Автор участвовал в выполнении госбюджетной НИР «Стереоселективные процессы с участием органических, элементоорганических и координационных соединений. Фундаментальные и прикладные аспекты».*

**Цель работы.** Целью настоящей работы является синтез широкого ряда дитиоацеталей циклогептенового ряда и изучение влияния природы заместителей у ацетального атома углерода на стереохимию окисления до соответствующих моносulьфоксидов и дисулъфоксидов.

**Научная новизна.** В работе впервые синтезирован ряд семичленных дитиоацеталей с бензо- и олефиновым планарными фрагментами и проведено систематическое изучение стереохимии окисления 2-замещенных-1,3-дитиаацклогепт-5-енов до соответствующих моно- и дисулъфоксидов. Впервые выявлено влияние стерических эффектов заместителей у ацетального атома углерода на стереохимию продуктов окисления: с ростом объема заместителей увеличивается доля *цис*-моносulьфоксидов. При окислении 2-замещенных моносulьфоксидов *цис*- и *транс*- 1,3-дитиаацклогепт-5-енового и *транс*- 1,3-дитиа-5,6-бензоацклогептенового рядов до дисулъфоксидов с ростом объема заместителя увеличивается доля *dl*-диастереомера. Впервые получены диастереомерные 14-членные *бис*-дитиоацетали с *цис*- и *транс*-ориентацией олефиновых фрагментов.

**Практическая значимость работы.** Полученные макроциклические *бис*-дитиоацетали и продукты окисления на их основе, имеющие донорные двойные связи и неподеленные электронные пары у атомов серы, представляют интерес при целенаправленном синтезе селективных экстрагентов металлов.

Выявленные закономерности по стереохимии окисления циклических дитиоацеталей могут быть полезны при поиске лигандов для асимметрического синтеза и при создании потенциально биологически активных моносulьфоксидов и дисулъфоксидов дитиаацклогептенов.

Полученные результаты могут быть использованы при чтении спецкурсов по органической стереохимии.

**На защиту диссертационной работы выносятся:**

1. Результаты определения конфигурации продуктов окисления 2-замещенных 1,3-дитиаацклогепт-5-енов и 2-замещенных моносulьфоксидов *цис*- и *транс*- 1,3-дитиаацклогепт-5-енового и *транс*- 1,3-дитиа-5,6-бензоацклогептенового рядов.
2. Данные о стереохимии окисления в условиях асимметрического синтеза 1-оксо-2-*трет*-бутил-1,3-дитиаацклогепт-5-ена.
3. Синтез макроциклических 14-членных *бис*-дитиаоацеталей как с *цис*- так и с *транс*-ориентацией олефиновых фрагментов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались на XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007), Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Кисловодск, 2009), XVI Всероссийская конференция «Структура и строение молекулярных систем» (Яльчик, 2009), X научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КФУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2011), International Congress on Organic Chemistry (Kazan, 2011), итоговой научной конференции Казанского федерального университета (Казань, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК и тезисы 6 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 156 страницах, содержит 6 таблиц и 46 рисунков. Работа включает введение, три главы (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальная часть), выводы, список цитируемой литературы из 110 наименований.

В первой главе представлен обзор литературных данных по синтезу, конформационному составу и стереохимии окисления 1,3-дитианов, с образованием моносulьфоксидов и дисulьфоксидов, а также рассмотрены работы по синтезу моносulьфоксидов 1,3-дитиа-5,6-бензоацклогептенов. Также приведены данные по асимметрическому синтезу соединений, содержащих в своем составе сулфинильную группу. Приведены данные по синтезу серосодержащих макроциклов.

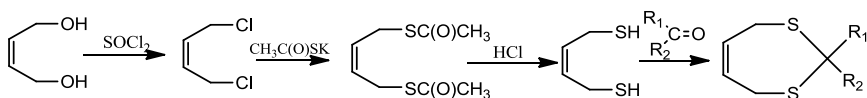
Во второй главе обсуждаются результаты по синтезу широкого ряда семичленных дитиоацеталей циклогептенового ряда, макроциклических *бис*-дитиоацеталей и данные по стереохимии окисления циклических дитиоацеталей.

Третья глава – экспериментальная часть.

## Основное содержание работы

### 1. Синтез циклических семичленных и макроциклических дитиоацеталей.

Синтез циклических дитиоацеталей был осуществлен в четыре стадии, исходя из *цис*-бутен-2-диола-1,4, по следующей схеме:



I(a-g)

$R_1=R_2=H$  (a);  $R_1=R_2=Me$  (b);  $R_1=H$ ,  $R_2=Ph$  (c);  $R_1=H$ ,  $R_2=Me$  (d);  
 $R_1=H$ ,  $R_2=Et$  (e);  $R_1=H$ ,  $R_2=i-Pr$  (f);  $R_1=H$ ,  $R_2=t-Bu$  (g)

При синтезе исходного 2-Ме-1,3-дитиациклогепт-5-ена наряду с целевым продуктом были также выделены два более высокоплавких продукта, спектры ЯМР  $^1H$  которых схожи со спектром дитиоацетала I(d), но отличаются по химическим сдвигам (рис. 1).

По данным РСА один из продуктов ( $t_{пл}$  184-185°C) является 14-членным *бис*-дитиоацеталем с *цис*-ориентацией олефиновых фрагментов II(d) (рис. 2). Второй продукт ( $t_{пл}$  94-96°C) неожиданно оказался, согласно РСА (рис. 3), также макроциклическим *бис*-дитиоацеталем III(d), но с *транс*-ориентацией олефиновых фрагментов.

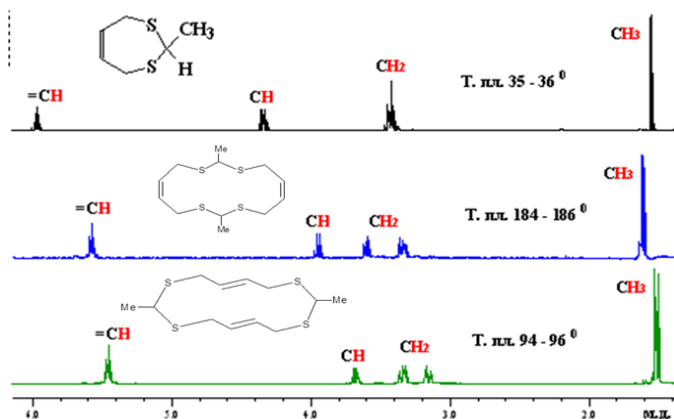


Рисунок 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов I(d), II(d), III(d). Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

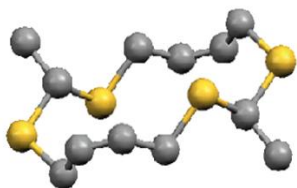


Рисунок 2. Геометрия *транс*-2,9-диметил-(5*Z*,12*Z*)-1,3,8,10-тетратиа-циклодека-5,12-диена II(d)

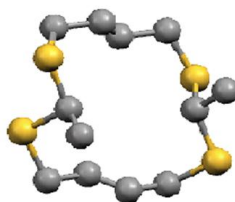


Рисунок 3. Геометрия *транс*-2,9-диметил-(5*E*,12*E*)-1,3,8,10-тетратиа-тетратиациклодека-5,12-диена III(d)

Нами установлено, что образование соединения III(d) обусловлено достаточно быстрым процессом изомеризации исходного *цис*-бутен-2-дитиола-1,4 в *транс*-дитиол при хранении. При конденсации свежеперегнанного *цис*-бутен-2-дитиола-1,4 с соответствующими альдегидами (схема 1) *бис*-дитиоацетали с *транс*-ориентацией олефиновых фрагментов не образуются. Помимо семичленных дитиоацеталей I с низкими выходами выделены только макроциклические *бис*-дитиоацетали с *цис*-ориентацией олефиновых фрагментов.

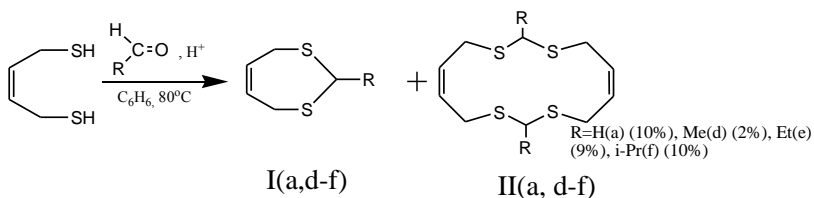


Схема 1. Получение 2,9-дизамещенных (5Z,12Z)-1,3,8,10-тетратиациклодека-5,12-диенов

Типичный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединений II (a, g-f) на примере II(a) представлен на рис. 4, а геометрия молекулы на рис. 5.

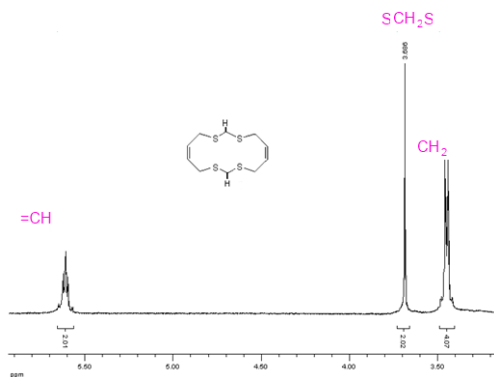


Рисунок 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (5Z,12Z)-1,3,8,10-тетратиациклодека-5,12-диена. Растворитель –  $\text{CDCl}_3$

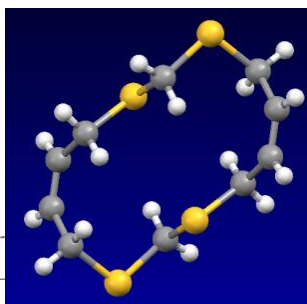
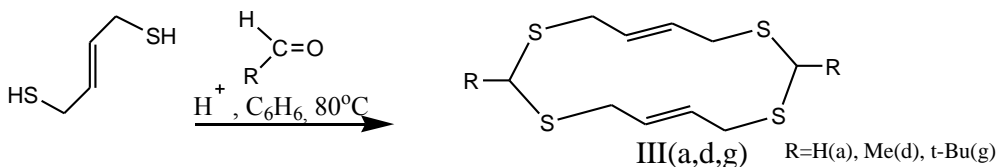


Рисунок 5. Геометрия молекулы (5Z,12Z)-1,3,8,10-тетратиациклодека-5,12-диена по данным PCA

Бис-дитиоацетали с *транс*-ориентацией олефиновых фрагментов (III) были получены по схеме 2. Четырнадцатичленные бис-дитиоацетали (III) образуются в виде двух конфигурационных изомеров с *цис*- и *транс*-расположением заместителей при ацетальных атомах углерода ( $\text{C}^2, \text{C}^9$ ). В качестве примера на рисунке 6 представлены ЯМР  $^1\text{H}$  спектры продуктов конденсации *транс*-бутен-2-дитиола-1,4 с ацетальдегидом





	Выход	транс : цис
R=H	85%	
R=Me	89%	9 : 1
R=tBu	87%	2 : 1

Схема 2. Получение 2,9-дизамещенных (5E,12E)-1,3,8,10-тетратиациклодека-5,12-диенов

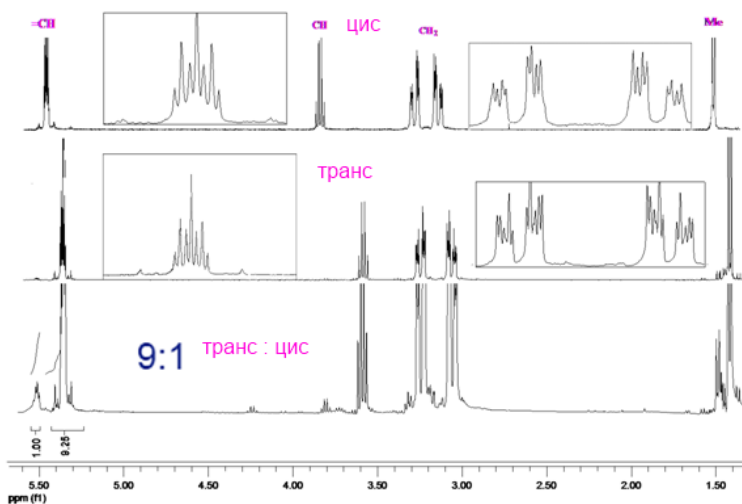


Рисунок 6. ЯМР  $^1H$  спектры продуктов конденсации *транс*-бутен-2-дитиола-1,4 с ацетальдегидом. Растворители –  $CDCl_3$ .

В нижней части рисунка представлен спектр реакционной смеси, где наблюдаются сигналы от двух продуктов в соотношении 9:1. Выше представлен спектр доминирующего

продукта, который согласно спектральным данным и данным РСА (рис.3) является макроциклическим *бис*-дитиоацеталем с *транс*-ориентацией метильных групп при C<sub>2</sub> и C<sub>9</sub>. Минорным продуктом, согласно данным РСА является четырнадцатичленный *бис*-дитиоацеталь с *цис*- ориентацией метильных групп при C<sub>2</sub> и C<sub>9</sub> (рис. 7).

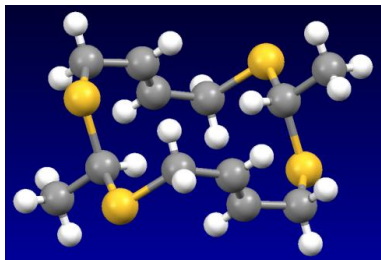


Рисунок 7. Геометрия *цис*-2,9-диметил-(5E,12E)-1,3,8,10-тетратиациклодека-5,12-диена III(d).

Таким образом, при конденсации *цис*- и *транс*-бутен-2-дитиолов-1,4 с различными альдегидами нами были выделены в конфигурационно чистом виде макроциклические *бис*-дитиоацетали, различающиеся пространственным расположением заместителей у ацетальных атомов углерода.

## 2. Стереохимия окисления 1,3-дитиациклогепт-5-енов.

Ранее было описано образование *транс*-2-R-1-оксо-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов, которые в растворе существуют в равновесии форм кресло и ванна. Нами впервые проведено изучение стереохимии окисления ряда 2-замещенных 1,3-дитиациклогепт-5-енов. Оказалось, что наиболее удобным окислителем для получения моносulьфоксидов является *мета*-хлорпербензойная кислота. Реакции протекают мягко и приводят к образованию целевых продуктов с высокими выходами.

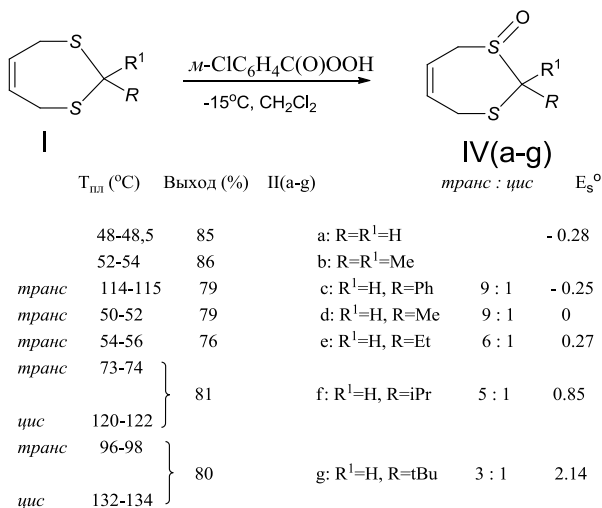


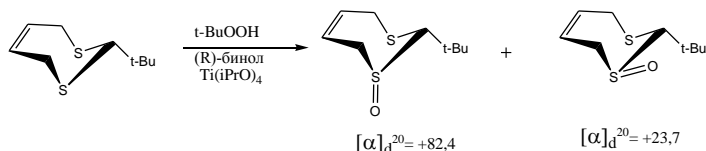
Схема 3. Получение 1-оксо-1,3-дитиациклогепт-5-енов IV(a-g).

По данным протонной спектроскопии реакционных смесей соединений IV (с-г) установлено, что в результате реакции образуются диастереомерные *цис*- и *транс*- моносulьфоксиды. В случае соединений IV(f) и IV(g) оба изомера были выделены дробной перекристаллизацией. Как видно из таблицы в схеме 3 в случае монозамещенных дитиаацеталей с ростом объема заместителя увеличивается доля *цис*- изомера, формирующегося при атаке атома кислорода окислителя на аксиальные НЭП атомов серы. Структура и состав всех полученных соединений была доказана методами одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, элементным анализом и PCA.

На рис. 8 представлен двумерный спектр COSY для доминирующего изомера IV(g) с *транс*-расположением кислорода сульфинильной группы и заместителя при ацетальном атоме углерода. Из представленного спектра доминирующего продукта следует, что более слабopольный сигнал протонов олефиновой части спиново взаимодействует с более высокопольными сигналами протонов метиленовых групп.



Нами была предпринята попытка получения оптически активных моносulfоксидов. Установлено, что в условиях асимметрического окисления 2-*трет*-бутил-1,3-дитиациклогепт-5-ена гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии (*R*)-бинола и *изо*-пропилата титана образуются два оптически деятельных (*цис*- и *транс*-) диастереомерных моносulfоксидов. Оба соединения были выделены колоночной хроматографией.



### 3. Стереохимия окисления 2-замещенных 1-оксо-1,3-дитиациклогепт-5-енов

Окисление конфигурационно чистых моносulfоксидов IV (a, d-g) до *dl*- и *мезо*- дисulfоксидов V(a, d-g) протекает мягко и с высокими выходами.

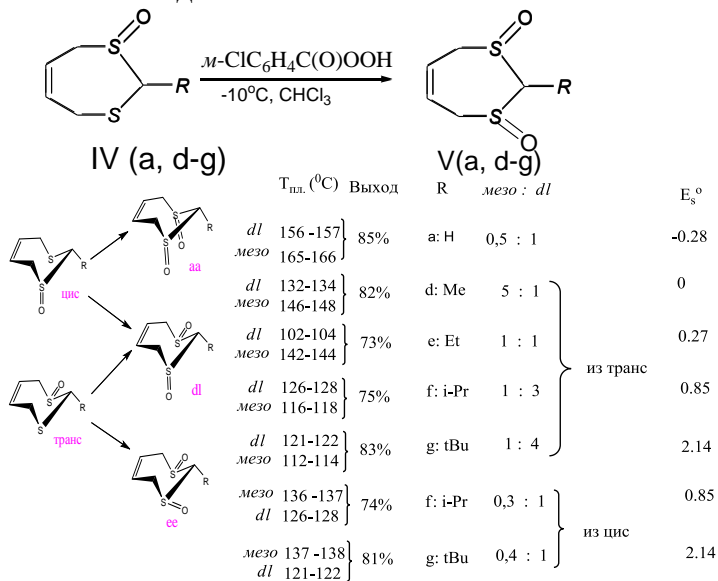


Схема 4. Получение 1,3-диоксо-1,3-дитиациклогепт-5-енов V(a, d-f).

Наблюдается отчетливая зависимость диастереоселективности реакции от объема заместителя у ацетального атома углерода: с ростом объема заместителя увеличивается доля *dl*-изомера.

На рисунке 10 представлены ЯМР  $^1\text{H}$  спектры продуктов окисления незамещенного моносulfоксида IV(a).

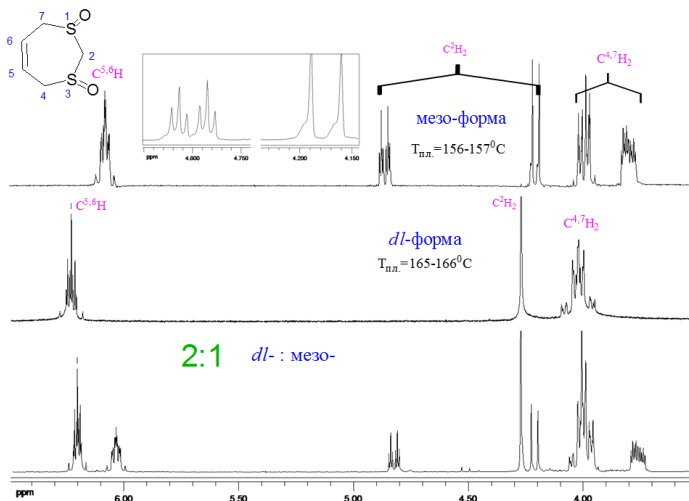


Рисунок 10. ЯМР  $^1\text{H}$  спектры продуктов окисления 1-оксо-1,3-дитиааццлогепт-5-ена IV(a). Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

В нижней части представлен спектр реакционной смеси, в котором наблюдаются сигналы от двух продуктов в соотношении 2:1. Выше находится спектр доминирующего *dl*-изомера, в котором присутствуют сигналы винильных протонов, аллильных протонов и стереохимически значимый синглет метиленовых протонов при ацетальном атоме углерода. В спектре минорного *meso*-изомера (ее-конфигурация) также наблюдаются сигналы винильных протонов и аллильных протонов. Однако сигналы метиленовых протонов при ацетальном атоме углерода

проявляются, в отличие от рацемического изомера, в виде АВ-квадруплета. Причем более слабополярная часть АВ-системы проявляется в виде дублета триплетов за счет дальнейшей через четыре связи W- константы. На рисунке 11 представлен двумерный спектр COSY.

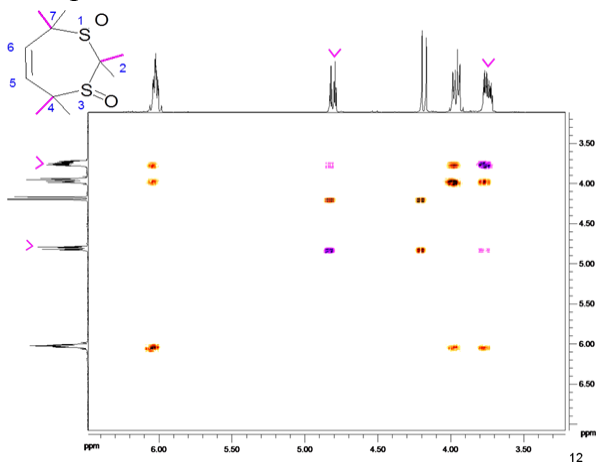


Рисунок 11. Двумерный спектр COSY *мезо*-1,3-диоксо-1,3-дитиациклогепт-5-ена V(a). Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

Из спектра видно, что слабополярный химический сдвиг протонов метиленовых групп при втором атоме углерода спиново взаимодействует с высокополярным химическим сдвигом протонов метиленовых групп при  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_7$ . На двумерном спектре доминирующего продукта W-константа не наблюдается. Данные РСА подтверждают структуру минорного продукта V(a) (рис. 12)

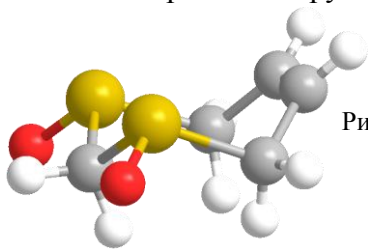


Рисунок 12. Геометрия молекулы *мезо*-1,3-диоксо-1,3-дитиациклогепт-5-ена V(a)

На двумерных спектрах COSY для дисульфоксидов, в отличие от моносulfоксидов, наблюдается несколько иная картина: слабополюный протон олефиновых групп спиново взаимодействует со слабополюными протонами метиленовых групп (рис. 13)

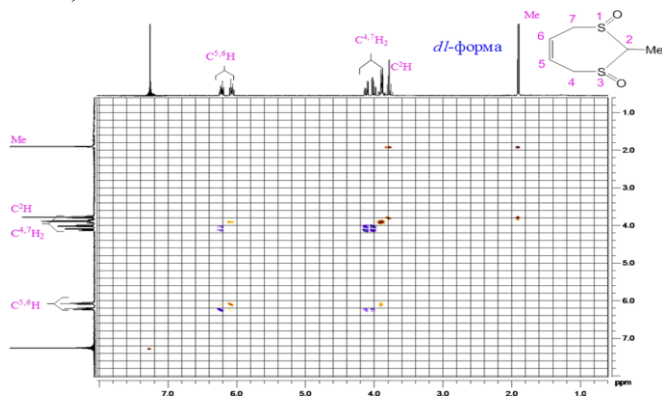


Рисунок 13. Двумерный спектр COSY 2-метил-*dl*-1,3-дифтиациклогепт-5-ена V(d). Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

Согласно данным РСА доминирующим продуктом окисления 2-метил-1-оксо-1,3-дифтиациклогепт-5-ена является дисульфоксид с диэкваториальным расположением кислородов сульфинильной группы.

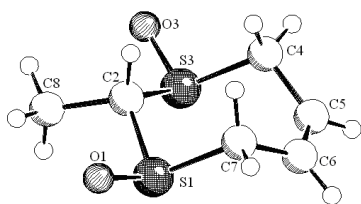


Рисунок 14. Геометрия 2-метил-1,3-диоксо-1,3-дифтиациклогепт-5-ена по данным РСА

#### 4 Стереохимия окисления 2-замещенных 1-оксо-1,3-дифтиа-5,6-бензоциклогептенов

С целью выявления влияния природы ненасыщенного фрагмента циклических дитиоацеталей на стереохимию реакции



было изучено окисление *транс*-2-R-1-оксо-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов.

Как и при окислении моносulfоксидов 1,3-дитиа-циклогепт-5-енового ряда, при окислении моносulfоксидов с ароматическим фрагментом с ростом объема заместителя доля *dl*-изомера увеличивается

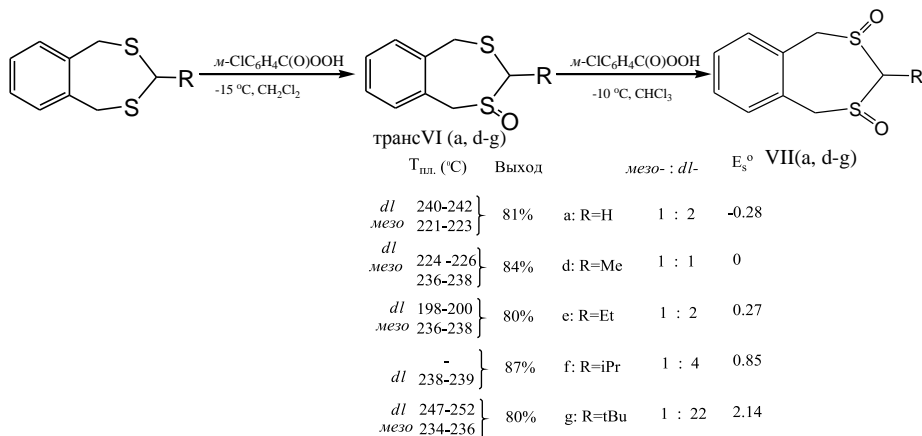


Схема 5. Получение 2-замещенных 1,3-диоксо-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенов.

На рисунке 15 представлены спектры ЯМР <sup>1</sup>H продуктов окисления 2-этил-1-оксо-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена. В нижней части рисунка представлен спектр реакционной смеси, где наблюдаются два продукта в соотношении 2:1. Выше находится спектр доминирующего продукта, наличие двух АВ-квадруплетов сигналов метиленовых групп подтверждает структуру доминирующего продукта как *dl*-изомера. Спектр минорного продукта симметричен, что говорит о *мезо*-изомере.

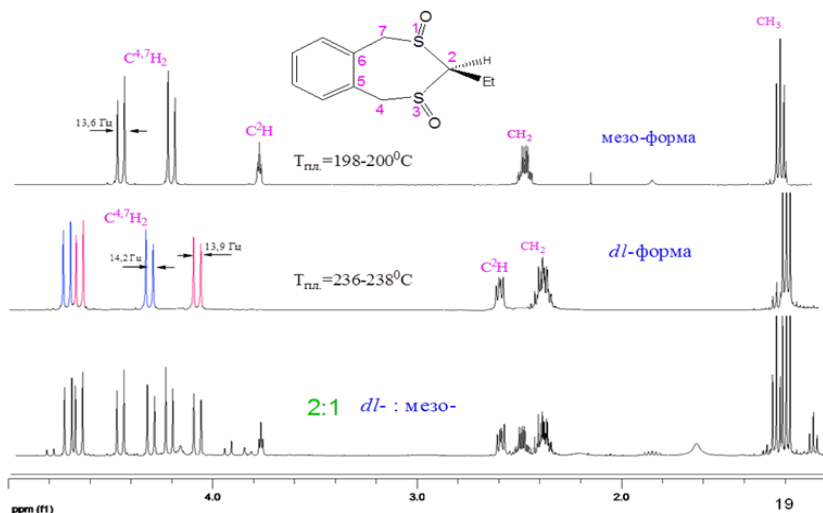


Рисунок 15. Спектры ЯМР  $^1H$  продуктов окисления 2-Et-1-оксо-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена. Растворитель –  $CDCl_3$ .

Что касается влияния планарного фрагмента на диастереоселективность процесса, следует отметить что при замене винильного фрагмента на ароматический диастереоселективность существенно увеличивается, и в случае трет-бутильного заместителя достигает более 90% в пользу *dl*-изомера.

### Основные результаты и выводы

1. Впервые установлена пространственная структура продуктов окисления 2-замещенных-1,3-дитиаацклогепт-5-енов. Диастереоселективность реакции окисления до соответствующих моносulьфоксидов определяется заместителем у ацетального атома углерода: доля *цис*-изомера с *ae*-конфигурацией увеличивается с ростом объема заместителя.
2. Установлено, что в условиях асимметрического окисления 2-*трет*-бутил-1,3-дитиаацклогепт-5-ена гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии (*R*)-бинола и *изо*-пропилата титана

образуются два оптически деятельных (*цис*- и *транс*-) конфигурационных изомера, с преобладанием *транс*-диастереомера.

3. Впервые установлена зависимость диастереоселективности реакции окисления 2-замещенных моносulьфоксидов до дисулъфоксидов от объема заместителя у ацетального атома углерода: с ростом объема заместителя увеличивается доля *dl*-изомера при окислении 2-замещенных моносulьфоксидов *цис*- и *транс*- 1,3-дитиациклогепт-5-енового и *транс*- 1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептенового рядов.
4. При конденсации *цис*-бутен-2-дитиола-1,4 с альдегидами наряду с семичленными дитиоацеталами получены 14-членные *бис*-дитиоацетали с *цис*-ориентацией олефиновых фрагментов и *транс*-ориентацией заместителей у ацетальных атомов углерода.
5. В реакции конденсации *транс*-бутен-2-дитиола-1,4 с альдегидами впервые выделены *цис*- и *транс*-конфигурационно чистые диастереомеры 14-членных *бис*-дитиоацеталей.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

*Статьи:*

1. Климовицкий, Е.Н. Два изомерных четырнадцатичленных *бис*-дитиоацетала на основе *Z*- и *E*-2бутен-1,4-дитиолов / Е.Н. Климовицкий, А.Н. Галяутдинова, А.Б. Добрынин, В.В. Гаврилов, С.Г. Гневашев, Р.М. Вафина, И.А. Литвинов, Ю.Г. Штырлин // ЖОрХ. – 2009. – N.10. – с. 1459–1461
2. Галяутдинова, А.Н. Синтез, ЯМР, рентгеноструктурное и теоретическое исследование моносulьфоксидов (*Z*)-4,7-дигидро-1λ,3-дитиепинового ряда / А.Н. Галяутдинова, Р.М. Вафина, О.Н. Катаева, О.А. Лодочникова, С.Г. Гневашев, О.И. Гнездилов, В.В. Гаврилов, Ю.Г. Штырлин, Г.А. Чмутова, Е.Н. Климовицкий // ЖОрХ. – 2010. – N.2. – с. 253–257
3. Noskov, A.I. The vibrational spectra of 1,3-dithiane-1-oxide and 1,3-dithia-1-oxocyclohept-5-ene / A.I. Noskov, A.I. Fishman, A.N.

Galjautdinova, E.N. Klimovitskii //Spectrochimica Acta.- Part A.- 2010. – N.1. – р. 6–10

*Тезисы докладов:*

1. Айсина, Ю.А. Структура и динамика молекулярных систем. Колебательные спектры и конформационная динамика 1,3-дигидро-1-оксоциклопент-5-енов./ Ю.А Айсина, В.В. Гаврилов, А.Н. Галяутдинова, А.И. Фишман // Яльчик 2007, Йошкар-Ола, стр. 9.
2. Носков, А.И. Тезисы: XVI Всероссийская конференция «Структура и строение молекулярных систем» / А.И. Носков, А.И. Фишман, А.Н. Галяутдинова, Е.Н. Климовицкий // Яльчик 2009, Йошкар-Ола, стр. 162.
3. Галяутдинова, А.Н. Тезисы: Материалы Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» / Е.Н. Климовицкий, С.Г. Гневашев, Р.М. Вафина, А.Н. Галяутдинова //Кисловодск, 3-8 мая 2009, стр. 205.
4. Беспалов, М.В. Тезисы: X научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ К(П)ФУ «Материалы и технологии XXI века»/ Беспалов М.В, Галяутдинова А.Н., Климовицкий Е.Н.// Казань, 28-29 мая 2011, стр.17
5. Galyautdinova, A.N. Thesis: International Congress on Organic Chemistry / Galyautdinova A.N., Klimovitskii, E.N., Vafina R.M., Berdnikov E.A., Shtyrilin Yu.G. // Kazan, Russia, September 18-23, 2011, p.139
6. Галяутдинова, А.Н. Тезисы: Программа итоговой конференции КФУ 2011 года «Образование и наука» / А.Н. Галяутдинова, Р.М. Вафина, Ю.Г. Штырлин, Е.А. Бердников // Казань, 1-2 февраля 2011, стр.113

Подписано в печать 27.04.2012.

Формат А5, бумага офсетная.

Усл.печ.л.20, Уч.изд.л.10. Тираж 100 экз. Изд. №К-494. Заказ № 3437  
Издательство «Костер». 420000, Россия, г.Казань, ул.Декабристов 158.